(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115515942 A
(43)申请公布日 2022.12.23

(21)申请号 202180033371.8
(22)申请日 2021.04.19
(30)优先权数据
2020-095348 2020.06.01 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.04
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/015827 2021.04.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/246066 JA 2021.12.09
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 横山麻纱子 坂田直弥 田头健司 安藤康太
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 白丽
(51)Int.Cl.
C07D 251/24(2006.01)
G11B 7/004(2006.01)
G11B 7/24035(2006.01)
G11B 7/244(2006.01)

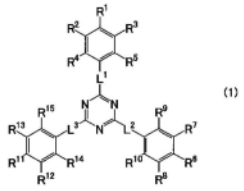
权利要求书4页 说明书27页 附图6页

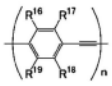
(54)发明名称

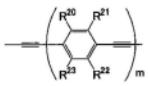
化合物、非线性光学材料、记录介质、信息的记录方法及信息的读出方法

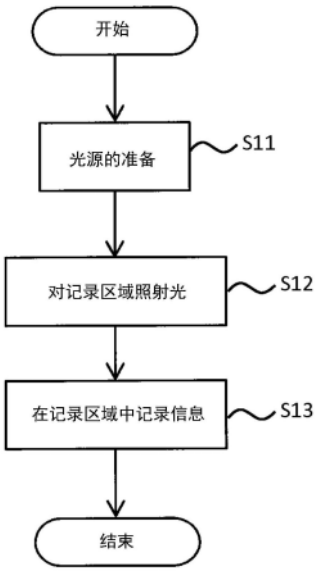
(57)摘要

本公开的一方案中的非线性光学材料以下述式(1)表示。式(1)中，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。


(1)

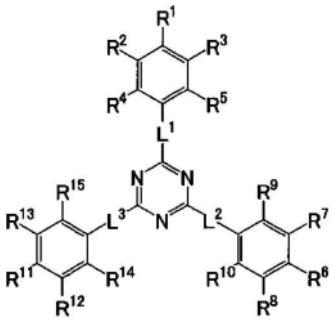

(2)


(3)



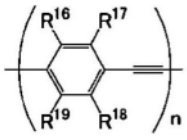
CN 115515942 A

1.一种非线性光学材料，其以下述式(1)表示，

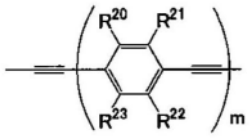


(1)

所述式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示，



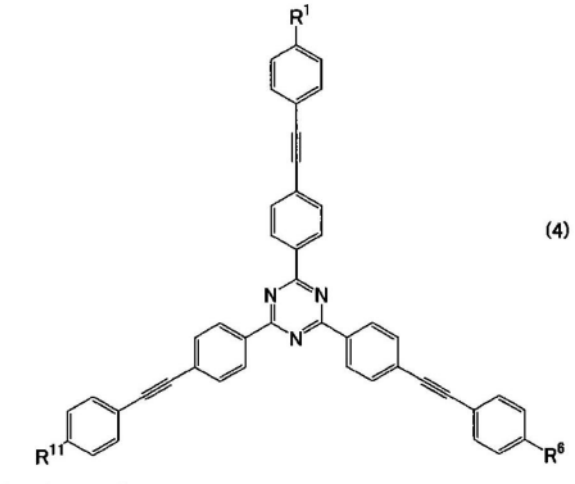
(2)



(3)

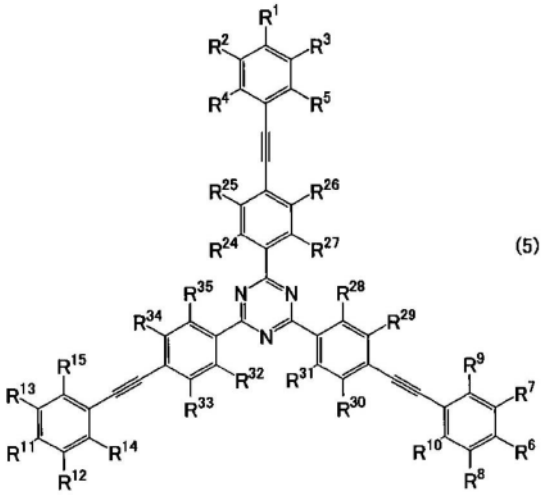
所述式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数，所述式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数，

其中，在所述非线性光学材料以下述式(4)表示的情况下，选自由R^1、R^6及R^{11}构成的组中的至少一个为卤素原子、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基或硝基。



(4)

2.根据权利要求1所述的非线性光学材料，其以下述式(5)表示，



(5)

所述式(5)中，R^{24}～R^{35}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子。

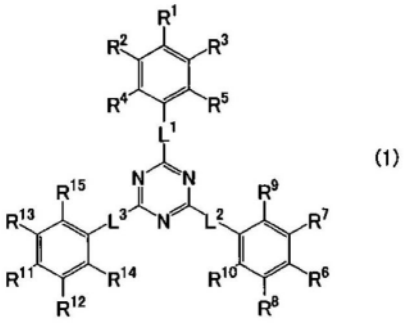
3.根据权利要求1或2所述的非线性光学材料，其中，所述R^1～所述R^{15}彼此独立地为氢原子、卤素原子、烷基、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、羧基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、腈基、烷氧基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基、叔氨基或硝基。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的非线性光学材料，其中，选自由所述R^1～所述R^3、所述R^6～所述R^8、及所述R^{11}～所述R^{13}构成的组中的至少一个为给电子基或电子吸引基。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的非线性光学材料，其中，选自由所述R^1～所述R^3、所述R^6～所述R^8、及所述R^{11}～所述R^{13}构成的组中的至少一个为烷氧基羰基。

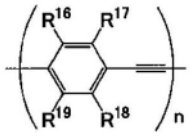
6.根据权利要求1～5中任一项所述的非线性光学材料，其中，选自由所述R^1～所述R^3、所述R^6～所述R^8、及所述R^{11}～所述R^{13}构成的组中的至少一个为$-COOC_4H_9$或$-COOC_8H_{17}$。

7.一种化合物，其被用于利用具有390nm～420nm的波长的光的器件，并且以下述式(1)表示，

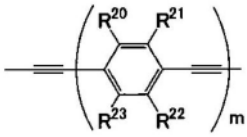


(1)

所述式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示，



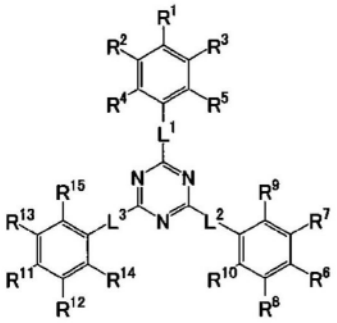
(2)



(3)

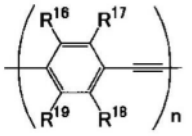
所述式(2)中,R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子,n为1～3的整数,所述式(3)中,R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子,m为1～3的整数。

8.一种记录介质,其包含下述式(1)所表示的非线性光学材料,

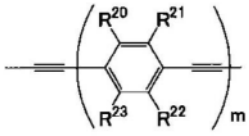


(1)

所述式(1)中,R^{1}～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子,L^{1}～L^{3}彼此独立地以下述式(2)或(3)表示,



(2)



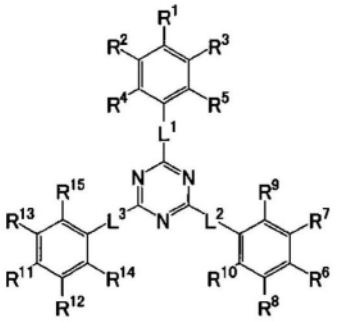
(3)

所述式(2)中,R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子,n为1～3的整数,所述式(3)中,R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子,m为1～3的整数。

9.一种信息的记录方法,其包含:

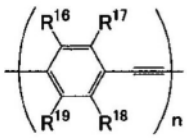
准备发出具有390nm～420nm的波长的光的光源;和

将来自所述光源的所述光进行聚光,对包含下述式(1)所表示的化合物的记录介质中的记录区域进行照射,

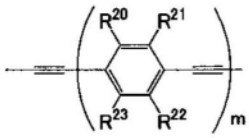


(1)

所述式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示，



(2)



(3)

所述式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数，所述式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

10.一种信息的读出方法，其是通过权利要求9所述的记录方法而记录的信息的读出方法，包含：

通过对所述记录介质中的所述记录区域照射光，测定所述记录区域的光学特性；和

基于所述光学特性，判定在所述记录区域中是否记录有信息。

11.根据权利要求10所述的读出方法，其中，所述光学特性为在所述记录区域中反射的光的强度。

化合物、非线性光学材料、记录介质、信息的记录方法及信息的读出方法

技术领域

[0001] 本公开涉及化合物、非线性光学材料、记录介质、信息的记录方法及信息的读出方法。

背景技术

[0002] 光吸收材料等光学材料中的具有非线性光学(Non-Linear Optical)效应的材料被称为非线性光学材料。所谓非线性光学效应是指在对物质照射激光等强光的情况下,在该物质中产生与照射光的电场的平方或平方更高次元地成比例的光学现象。作为光学现象,可列举出吸收、反射、散射、发光等。作为与照射光的电场的平方成比例的二次的非线性光学效应,可列举出二次谐波产生(SHG)、普克尔斯效应、参数效应等。作为与照射光的电场的三次方成比例的三次的非线性光学效应,可列举出双光子吸收、多光子吸收、三次谐波产生(THG)、克尔效应等。

[0003] 对于非线性光学材料,迄今为止积极地开展了许多研究。特别是作为非线性光学材料,开发了可容易地制备单晶的无机材料。近年来,正期待开发包含有机材料的非线性光学材料。有机材料与无机材料相比,不仅具有高的设计自由度,还具有大的非线性光学常数。进而,就有机材料而言,以高速进行非线性响应。本说明书中,有时将包含有机材料的非线性光学材料称为有机非线性光学材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5769151号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第5821661号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2013-242939号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Harry L.Anderson et al,"Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes",Angew.Chem.Int.Ed.2009,Vol.48,p.3244-3266.

发明内容

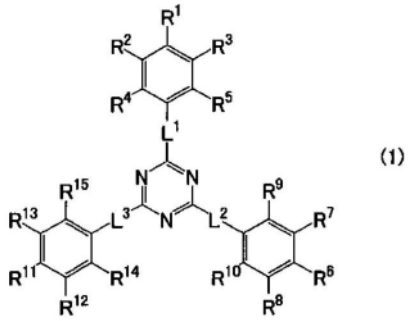
[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 要求相对于具有短波长域的波长的光具有双光子吸收特性的新的化合物或非线性光学材料。

[0013] 用于解决课题的手段

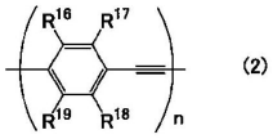
[0014] 本公开的一方案中的非线性光学材料以下述式(1)表示。

[0015] [化学式1]

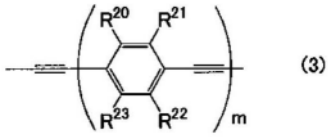
[0016]  (1)

[0017] 上述式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0018] [化学式2]

[0019]  (2)

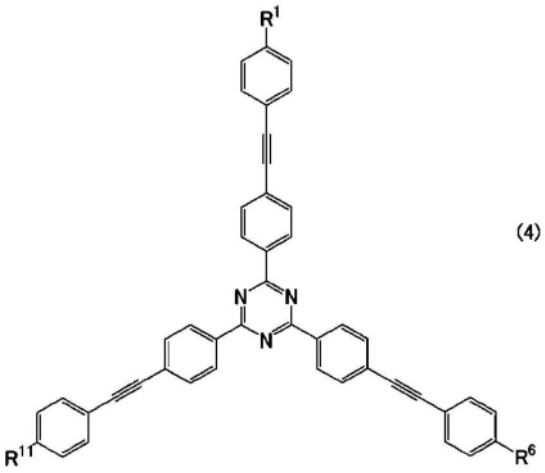
[0020] [化学式3]

[0021]  (3)

[0022] 上述式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数，上述式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

[0023] 其中，在上述非线性光学材料以下述式(4)表示的情况下，选自由R^1、R^6及R^{11}构成的组中的至少一个为卤素原子、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基或硝基。

[0024] [化学式4]

[0025]  (4)

[0026] 发明效果

[0027] 本公开提供相对于具有短波长域的波长的光具有双光子吸收特性的新的化合物或非线性光学材料。

附图说明

[0028] 图1A是关于使用了包含本公开的一实施方式的化合物的记录介质的信息的记录方法的流程图。

[0029] 图1B是关于使用了包含本公开的一实施方式的化合物的记录介质的信息的读出方法的流程图。

[0030] 图2是表示化合物(6)-7的^{1}H-NMR光谱的图表。

[0031] 图3是表示化合物(6)-9的^{1}H-NMR光谱的图表。

[0032] 图4是表示化合物(6)-10的^{1}H-NMR光谱的图表。

[0033] 图5是表示化合物(7)-7的^{1}H-NMR光谱的图表。

具体实施方式

[0034] (成为本公开的基础的见识)

[0035] 有机非线性光学材料中,双光子吸收材料特别受到关注。所谓双光子吸收是指化合物将两个光子几乎同时吸收而过渡为激发态的现象。将不存在单光子的吸收带的波长域中的双光子吸收称为非共振双光子吸收。另一方面,将化合物吸收第一个光子后、进一步吸收第二个光子而过渡为更高次的激发态的双光子吸收称为共振双光子吸收。在共振双光子吸收中,化合物将两个光子逐次吸收。

[0036] 在非共振双光子吸收中,由化合物产生的光的吸收量通常与照射光强度的平方成比例,显示出非线形性。光的吸收量可作为双光子吸收的效率的指标来利用。在由化合物产生的光的吸收量显示出非线形性时,例如仅在具有高电场强度的激光的焦点附近处能够由化合物产生光的吸收。即,在包含双光子吸收材料的试样中,仅在所期望的位置处能够激发化合物。像这样,产生非共振双光子吸收的化合物由于带来极高的空间分辨率,因此研究了在三维光存储器的记录层、光造型用的光固化性树脂组合物等用途中的应用。在双光子吸收材料进一步具有荧光特性的情况下,双光子吸收材料还能够应用于双光子荧光显微镜等中使用的荧光色素材料。如果将该双光子吸收材料利用于三维光存储器,则还有可能能够采用基于来自双光子吸收材料的荧光的变化来读取记录层的ON/OFF的状态的方式。在现行的光存储器中,采用了基于光吸收材料中的光的反射率的变化及光的吸收率的变化来读取记录层的ON/OFF的状态的方式。

[0037] 迄今为止,提出了许多具有大的双光子吸收截面积的有机双光子吸收材料。双光子吸收截面积是表示双光子吸收的效率的指标。双光子吸收截面积的单位为GM($10^{-50}cm^4 \cdot s \cdot molecule^{-1} \cdot photon^{-1}$)。迄今为止,报道了许多具有大到超过500GM的程度的双光子吸收截面积的化合物(例如非专利文献1)。但是,在大部分的报道中,双光子吸收截面积使用具有比600nm长的波长的激光进行了测定。特别是作为激光,有时还利用具有比750nm长的波长的近红外线。

[0038] 但是,为了将双光子吸收材料应用于产业用途,在照射具有更短的波长的激光时,视为需要具有大的双光子吸收截面积的材料。例如,在三维光存储器的领域中,具有短的波长的激光由于实现更微细的聚光点,因此能够提高三维光存储器的记录密度。在光造型的领域中,具有短波长的激光也能够实现更高的析像度的造型。特别是在Blu-ray(注册商标)光盘的标准中,使用具有405nm的中心波长的激光。因此,如果开发相对于与该激光相同的

波长域的光具有大的双光子吸收截面积的化合物，则能够大大贡献于产业的发展。

[0039] 在专利文献1中，公开了相对于具有405nm附近的波长的光具有大的双光子吸收截面积的化合物。在专利文献2及3中，公开了在使用具有405nm附近的波长的激光时可缩短写入时间的光信息记录介质中包含的化合物。

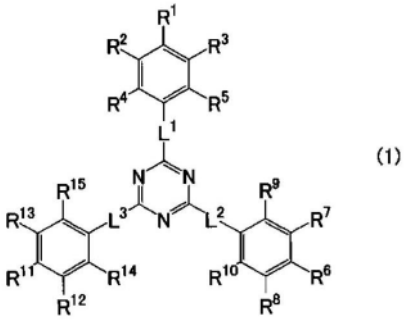
[0040] 在专利文献1中，记载了具有π电子共轭系扩大的结构的苯衍生物。但是，就该苯衍生物而言，通过π电子共轭系扩大，双光子吸收截面积增加，另一方面，单光子吸收峰向长波长域位移。其结果是，产生单光子吸收峰的波长域的一部分与激发光的波长重复。激发光的波长例如为Blu-ray(注册商标)的标准中规定的405nm。如果通过激发光产生单光子吸收，则在化合物中，双光子吸收的非线形性降低。如果双光子吸收的非线形性降低，则例如在将三维光存储器的记录层多层化时产生大的课题。

[0041] 本发明者们进行了深入研究，结果新发现：后述的式(1)所表示的化合物相对于具有短波长域的波长的光具有优异的双光子吸收特性，并且具有低的单光子吸收特性。本说明书中，短波长域是指包含405nm的波长域，例如是指390nm～420nm的波长域。特别是式(1)所表示的化合物相对于具有405nm附近的波长的光具有大的双光子吸收截面积。进而，就该化合物而言，相对于具有405nm附近的波长的光，单光子时的吸光度小。换言之，该化合物相对于具有405nm附近的波长的光具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。

[0042] (本公开的一方案的概要)

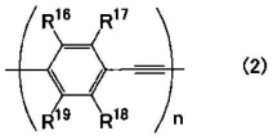
[0043] 本公开的第1方案的非线性光学材料以下述式(1)表示。

[0044] [化学式5]

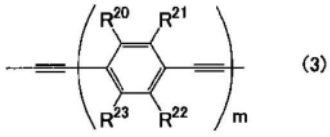
[0045]  (1)

[0046] 上述式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0047] [化学式6]

[0048]  (2)

[0049] [化学式7]

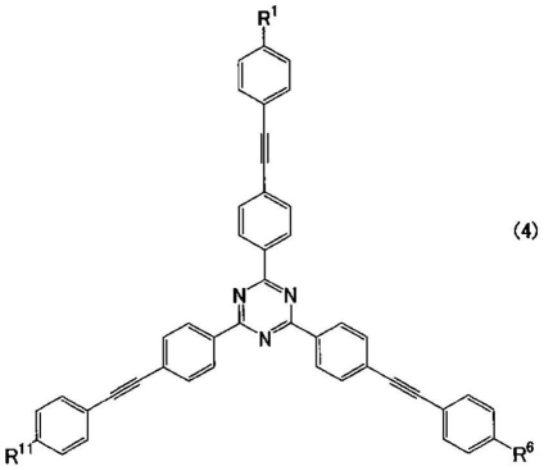
[0050]  (3)

[0051] 上述式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数，上述式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、

O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

[0052] 其中，在上述非线性光学材料以下述式(4)表示的情况下，选自由R^1、R^6及R^{11}构成的组中的至少一个为卤素原子、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基或硝基。

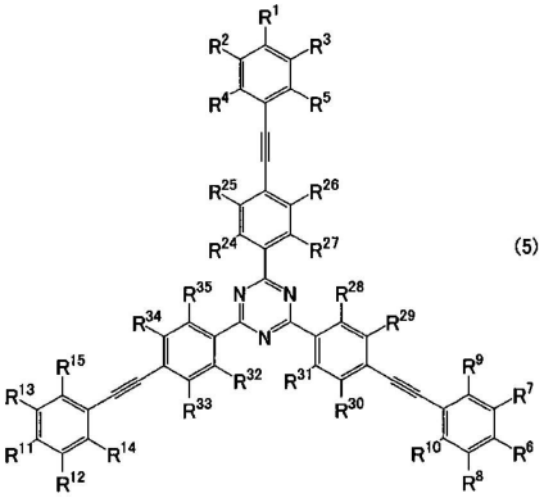
[0053] [化学式8]

[0054]  (4)

[0055] 根据第1方案，非线性光学材料相对于具有短波长域的波长的光，具有优异的双光子吸收特性，并且具有低的单光子吸收特性。即，非线性光学材料相对于具有短波长域的波长的光具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。

[0056] 在本公开的第2方案中，例如第1方案的非线性光学材料也可以以下述式(5)表示。

[0057] [化学式9]

[0058]  (5)

[0059] 上述式(5)中，R^{24}～R^{35}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子。

[0060] 在本公开的第3方案中，例如在第1或第2方案中任一项所述的非线性光学材料中，上述R^1～上述R^{15}也可以彼此独立地为氢原子、卤素原子、烷基、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、羧基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、腈基、烷氧基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基、叔氨基或硝基。

[0061] 根据第2或第3方案，非线性光学材料相对于具有短波长域的波长的光具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。

[0062] 在本公开的第4方案中，例如在第1～第3方案中任一项所述的非线性光学材料中，选自由上述R^1～上述R^3、上述R^6～上述R^8、及上述R^{11}～上述R^{13}构成的组中的至少一个也可以为给电子基或电子吸引基。

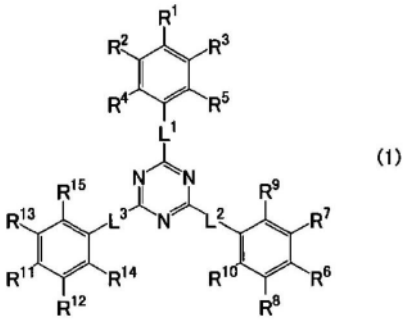
[0063] 在本公开的第5方案中，例如在第1～第4方案中任一项所述的非线性光学材料中，选自由上述R^1～上述R^3、上述R^6～上述R^8、及上述R^{11}～上述R^{13}构成的组中的至少一个也可以为烷氧基羰基。

[0064] 在本公开的第6方案中，例如在第1～第5方案中任一项所述的非线性光学材料中，选自由上述R^1～上述R^3、上述R^6～上述R^8、及上述R^{11}～上述R^{13}构成的组中的至少一个也可以为$-COOC_4H_9$或$-COOC_8H_{17}$。

[0065] 根据第4～第6方案，其中，非线性光学材料相对于具有短波长域的波长的光具有更优异的双光子吸收特性。

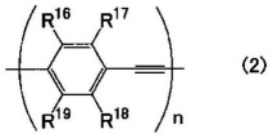
[0066] 本公开的第7方案的化合物被用于利用具有390nm～420nm的波长的光的器件，并且以下述式(1)表示。

[0067] [化学式10]

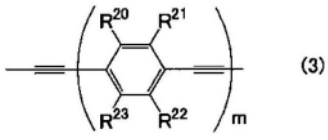
[0068]  (1)

[0069] 上述式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0070] [化学式11]

[0071]  (2)

[0072] [化学式12]

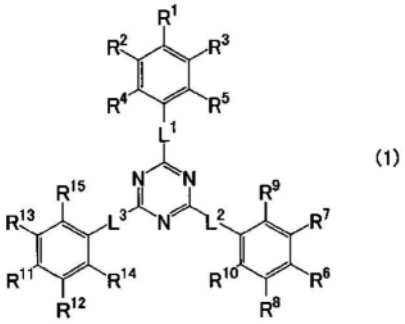
[0073]  (3)

[0074] 上述式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数，上述式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

[0075] 根据第7方案，化合物相对于具有短波长域的波长的光具有优异的双光子吸收特性，并且具有低的单光子吸收特性。即，化合物相对于具有短波长域的波长的光具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。

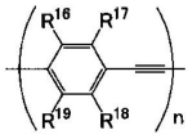
[0076] 本公开的第8方案的记录介质包含下述式(1)所表示的非线性光学材料。

[0077] [化学式13]

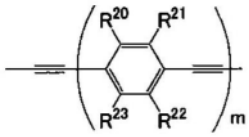
[0078]  (1)

[0079] 上述式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0080] [化学式14]

[0081]  (2)

[0082] [化学式15]

[0083]  (3)

[0084] 上述式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数，上述式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

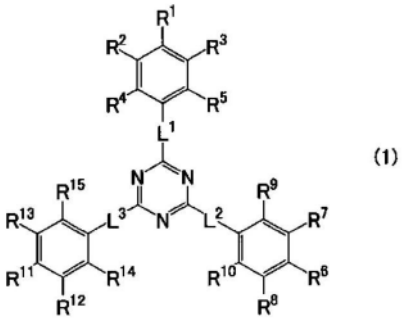
[0085] 根据第8方案，非线性光学材料相对于具有短波长域的波长的光具有优异的双光子吸收特性，并且具有低的单光子吸收特性。即，非线性光学材料相对于具有短波长域的波长的光，具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。包含这样的非线性光学材料的记录介质能够以高的记录密度记录信息。

[0086] 本公开的第9方案的信息的记录方法包含：

[0087] 准备发出具有390nm～420nm的波长的光的光源；

[0088] 将来自上述光源的上述光进行聚光，对包含下述式(1)所表示的化合物的记录介质中的记录区域进行照射。

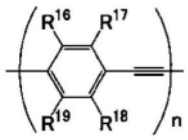
[0089] [化学式16]

[0090]  (1)

[0091] 述式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中

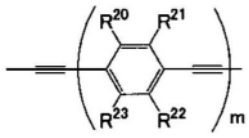
的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0092] [化学式17]

[0093] 

(2)

[0094] [化学式18]

[0095] 

(3)

[0096] 上述式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数，上述式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

[0097] 根据第9方案，化合物相对于具有短波长域的波长的光，具有优异的双光子吸收特性，并且具有低的单光子吸收特性。即，化合物相对于具有短波长域的波长的光，具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。根据使用了包含这样的化合物的记录介质的信息的记录方法，能够以高的记录密度记录信息。

[0098] 本公开的第10方案的信息的读出方法例如为通过第9方案的记录方法而记录的信息的读出方法，包含：

[0099] 通过对上述记录介质中的上述记录区域照射光，测定上述记录区域的光学特性；和

[0100] 基于上述光学特性，判定在上述记录区域中是否记录有信息。

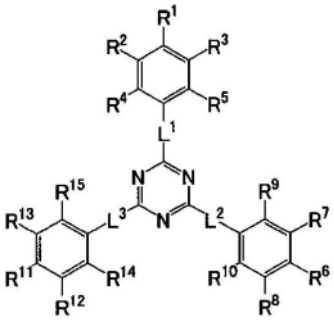
[0101] 在本公开的第11方案中，例如在第10方案的信息的读出方法中，上述光学特性也可以为在上述记录区域中反射的光的强度。

[0102] 根据第10或第11方案，能够容易地判别记录有信息的记录区域。

[0103] 以下，对于本公开的实施方式，在参照附图的同时进行说明。本公开并不限定于以下的实施方式。

[0104] 本实施方式的化合物A以下述式(1)表示。

[0105] [化学式19]

[0106] 

(1)

[0107] 式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子。R^1～R^{15}也可以彼此独立地为氢原子、卤素原子、烷基、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、羧基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、腈基、烷氧基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、

酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基、叔氨基或硝基。R^1～R^{15}也可以彼此独立地为氢原子、卤素原子、烷基、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、腈基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基、叔氨基或硝基。R^1～R^{15}也可以彼此独立地为氢原子、卤素原子、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、腈基、酰氧基、硫醇基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基、叔氨基或硝基。R^1～R^{15}也可以彼此独立地为氢原子(其中,R^1～R^{15}的全部为氢原子的情况除外)、卤素原子、卤代烷基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、腈基、酰氧基、硫醇基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基、叔氨基或硝基。

[0108] 作为卤素原子,可列举出F、Cl、Br、I等。本说明书中,有时将卤素原子称为卤素基团。

[0109] 烷基的碳数没有特别限定,例如为1～20。从可容易地合成化合物A的观点出发,烷基的碳数也可以为1～10,也可以为1～5。通过调节烷基的碳数,对于化合物A,能够调节相对于溶剂或树脂组合物的溶解性。烷基可以为直链状,也可以为支链状,还可以为环状。烷基中包含的至少一个氢原子也可以被包含选自由N、O、P及S构成的组中的至少一个原子的基团取代。作为烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、2-甲基丁基、戊基、己基、2,3-二甲基己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、2-甲氧基丁基、6-甲氧基己基等。

[0110] 所谓卤代烷基是指烷基中包含的至少一个氢原子被卤素原子取代而得到的基团。卤代烷基也可以为烷基中包含的全部的氢原子被卤素原子取代而得到的基团。作为烷基,例如可列举出上述的烷基。卤代烷基的具体例子为$-CF_3$。

[0111] 不饱和烃基包含碳-碳双键、碳-碳三键等不饱和键。不饱和烃基中包含的不饱和键的数目例如为1～5。不饱和烃基的碳数没有特别限定,例如为2～20,也可以为2～10,还可以为2～5。不饱和烃基可以为直链状,也可以为支链状,还可以为环状。不饱和烃基中包含的至少一个氢原子也可以被包含选自由N、O、P及S构成的组中的至少一个原子的基团取代。作为不饱和烃基,可列举出乙烯基、乙炔基等。

[0112] 羟基以-OH表示。羧基以-COOH表示。烷氧基羰基以$-COOR_a$表示。酰基以$-COR_b$表示。酰胺基以$-CONR_cR_d$表示。腈基以-CN表示。烷氧基以$-OR_e$表示。酰氧基以$-OCOR_f$表示。硫醇基以-SH表示。烷硫基以$-SR_g$表示。磺酸基以$-SO_3H$表示。酰硫基以$-SCOR_h$表示。烷基磺酰基以$-SO_2R_i$表示。磺酰胺基以$-SO_2NR_jR_k$表示。伯氨基以$-NH_2$表示。仲氨基表示$-NHR_l$。叔氨基表示$-NR_mR_n$。硝基以$-NO_2$表示。R_a～R_n彼此独立地为烷基。作为烷基,例如可列举出上述的烷基。其中,酰胺基的R_c及R_d以及磺酰胺基的R_j及R_k也可以彼此独立地为氢原子。

[0113] 烷氧基羰基的具体例子为$-COOCH_3$、$-COO(CH_2)_3CH_3$及$-COO(CH_2)_7CH_3$。酰基的具体例子为$-COCH_3$。酰胺基的具体例子为$-CONH_2$。烷氧基的具体例子为甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、丁氧基、2-甲基丁氧基、2-甲氧基丁氧基、4-乙硫基丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基、十八烷氧基、十九烷氧基及二十烷氧基。酰氧基的具体例子为$-OCOCH_3$。酰硫基的具体例子为$-SCOCH_3$。烷基磺酰基的具体例子为$-SO_2CH_3$。磺酰胺基的具体例子为$-SO_2NH_2$。叔氨基的具体例子为$-N(CH_3)_2$。

[0114] 选自由R^1～R^3、R^6～R^8、及R^{11}～R^{13}构成的组中的至少一个也可以为给电子基或电子

吸引基。关于R^1～R^3、R^6～R^8、及R^{11}～R^{13}，给电子性或电子吸引性越大，则化合物A内的电子的偏差越大。在化合物A内的电子的偏差大的情况下，在化合物A被激发时，存在电子在化合物A内较大移动的倾向。这样的化合物A存在具有更优异的双光子吸收特性的倾向。换言之，在选自由R^1～R^3、R^6～R^8、及R^{11}～R^{13}构成的组中的至少一个为给电子基或电子吸引基时，化合物A存在具有大的双光子吸收截面积的倾向。

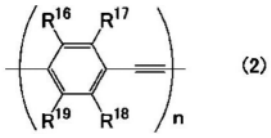
[0115] 所谓电子吸引基例如是指哈米特(Hammett)式中的取代基常数即σ_p值为正的值的取代基。作为电子吸引基，可列举出卤素原子、羧基、硝基、硫醇基、磺酸基、酰氧基、烷硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、酰基、酰硫基、烷氧基羰基、卤代烷基等。选自由R^1～R^3、R^6～R^8、及R^{11}～R^{13}构成的组中的至少一个可以为烷氧基羰基，也可以为$-COOC_4H_9$或$-COOC_8H_{17}$。

[0116] 所谓给电子基例如是指上述的σ_p值为负的值的取代基。作为给电子基，可列举出烷基、烷氧基、羟基、氨基等。

[0117] R^4、R^5、R^9、R^{10}、R^{14}及R^{15}各自也可以具有小的体积。此时，在R^4、R^5、R^9、R^{10}、R^{14}及R^{15}中，不易产生立体障碍。因此，在化合物A中，存在π电子共轭系的平面性提高的倾向。在化合物A的π电子共轭系具有高的平面性的情况下，化合物A存在具有大的双光子吸收截面积的倾向。R^4、R^5、R^9、R^{10}、R^{14}及R^{15}各自也可以为氢原子。

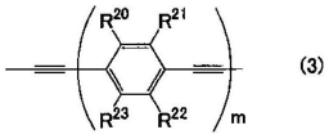
[0118] 式(1)中，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0119] [化学式20]

[0120] 

(2)

[0121] [化学式21]

[0122] 

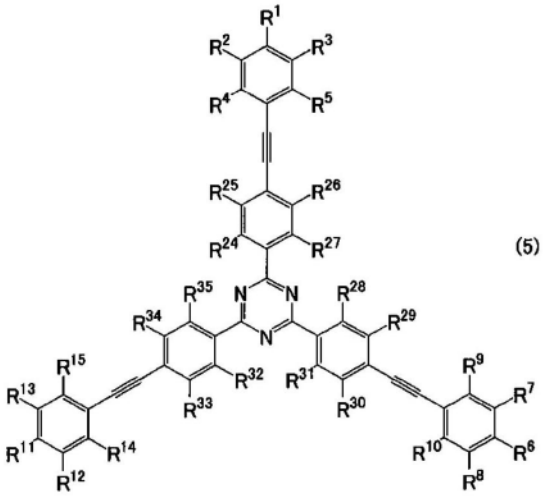
(3)

[0123] 式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子。R^{16}～R^{19}也可以彼此独立地为氢原子或在R^1～R^{15}中上述的取代基。R^{16}～R^{19}各自也可以具有小的体积。此时，在R^{16}～R^{19}中，不易产生立体障碍。因此，在化合物A中，通过π电子共轭系的平面性提高，存在化合物A具有大的双光子吸收截面积的倾向。R^{16}～R^{19}各自也可以为氢原子。式(2)中，n为1～3的整数。n的值越大，则存在π电子共轭系越扩大、化合物A的双光子吸收截面积越增加的倾向。如果考虑化合物A的溶解性，则n也可以为1。

[0124] 式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子。R^{20}～R^{23}也可以彼此独立地为氢原子或在R^1～R^{15}中上述的取代基。R^{20}～R^{23}各自也可以具有小的体积。此时，R^{20}～R^{23}中，不易产生立体障碍。因此，在化合物A中，通过π电子共轭系的平面性提高，存在化合物A具有大的双光子吸收截面积的倾向。R^{20}～R^{23}各自也可以为氢原子。式(3)中，m为1～3的整数。m的值越大，则存在π电子共轭系越扩大、化合物A的双光子吸收截面积越增加的倾向。如果考虑化合物A的溶解性，则m也可以为1。

[0125] L^1～L^3各自可以彼此相同，也可以不同。作为一个例子，L^1～L^3各自也可以以式(2)表示。化合物A例如为下述式(5)所表示的化合物B。

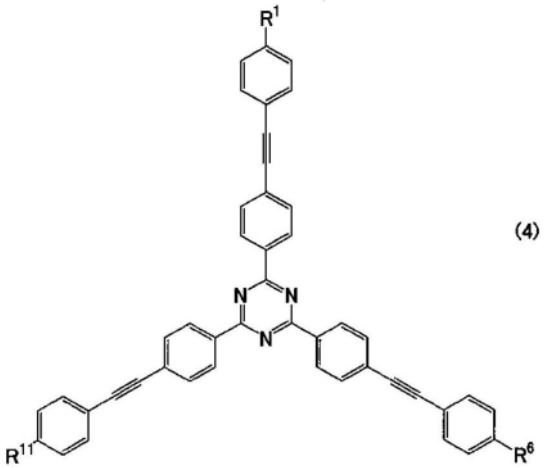
[0126] [化学式22]

[0127]  (5)

[0128] 式(5)中，R^{24}～R^{35}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子。R^{24}～R^{35}各自与上述的R^{16}～R^{19}中的任一者相对应。

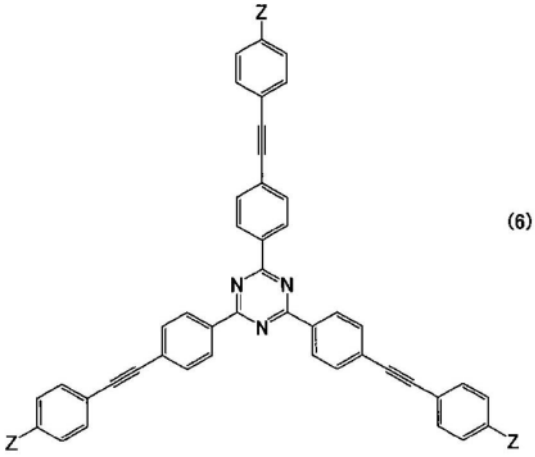
[0129] 其中，在化合物A为下述式(4)所表示的化合物C的情况下，选自由R^{1}、R^{6}及R^{11}构成的组中的至少一个为卤素原子、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基或硝基。这种情况下，R^{1}、R^{6}及R^{11}也可以彼此独立地为氢原子、卤素原子、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、腈基、酰氧基、硫醇基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基、叔氨基或硝基。R^{1}、R^{6}及R^{11}也可以彼此独立地为氢原子(其中，R^{1}、R^{6}及R^{11}的全部为氢原子的情况除外)、卤素原子、卤代烷基、羟基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、腈基、酰氧基、硫醇基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基、叔氨基或硝基。但是，根据情况，式(4)的R^{1}、R^{6}及R^{11}各自也可以为上述的取代基以外的其他取代基。

[0130] [化学式23]

[0131]  (4)

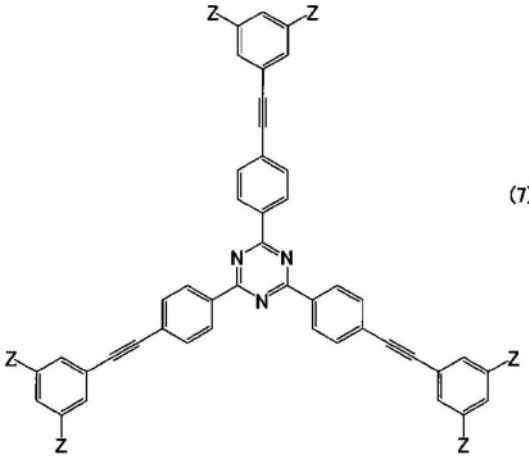
[0132] 作为式(5)所表示的化合物B的具体例子，可列举出下述式(6)所表示的化合物D及下述式(7)所表示的化合物E。

[0133] [化学式24]

[0134] 

(6)

[0135] [化学式25]

[0136] 

(7)

[0137] 式(6)中,多个Z彼此相同。多个Z分别对应于式(5)的R^1、R^6及R^{11}。将Z的具体例子示于下述的表1中。式(6)中,多个Z也可以为-$COOC_4H_9$或-$COOC_8H_{17}$。根据情况,式(6)中,多个Z也可以为-COOH。

[0138] [表1]

[0139]

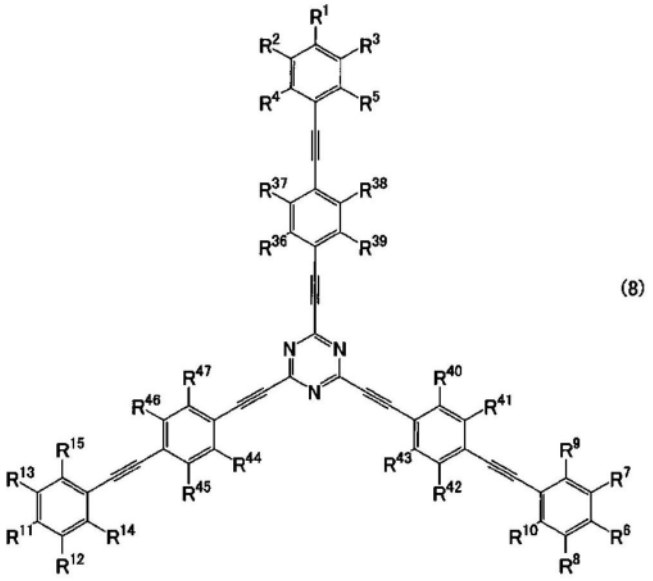
	Z
1	-H
2	-F
3	-CH_3
4	-C_2H_5
5	-CF_3
6	-OH
7	-COOH
8	-$COOCH_3$
9	-$COOC_4H_9$
10	-$COOC_8H_{17}$
11	-$COCH_3$
12	-$CONH_2$
13	-CN

14	$-OCH_3$
15	$-OCOCH_3$
16	-SH
17	$-SO_3H$
18	$-SCOCH_3$
19	$-SO_2CH_3$
20	$-SO_2NH_2$
21	$-NH_2$
22	$-N(CH_3)_2$
23	$-NO_2$
24	$-C(CH_3)_3$

[0140] 式(7)中，多个Z彼此相同。多个Z分别对应于式(5)的R^2、R^3、R^7、R^8、R^{12}及R^{13}。多个Z也可以为上述的表1中所示的氢原子或取代基。式(7)中，多个Z也可以为$-COOC_4H_9$或$-COOC_8H_{17}$。根据情况，式(7)中，多个Z也可以为-COOH。

[0141] 式(1)的L^1～L^3各自也可以以式(3)表示。化合物A例如也可以为下述式(8)所表示的化合物F。

[0142] [化学式26]

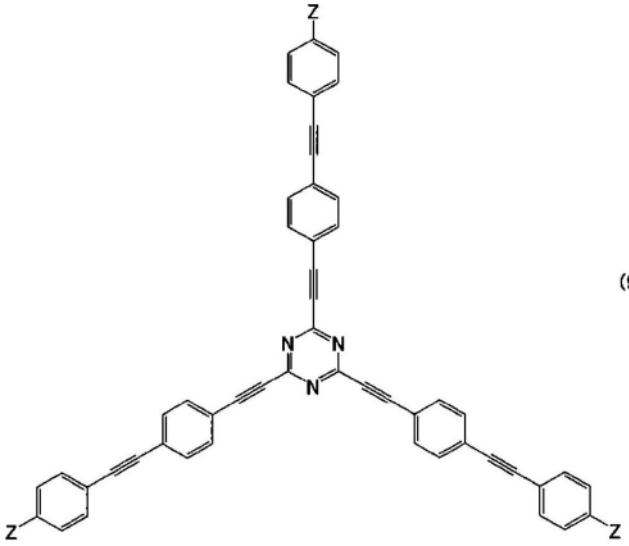
[0143] 

(8)

[0144] 式(8)中，R^{36}～R^{47}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子。R^{36}～R^{47}各自与上述的R^{20}～R^{23}中的任一者相对应。

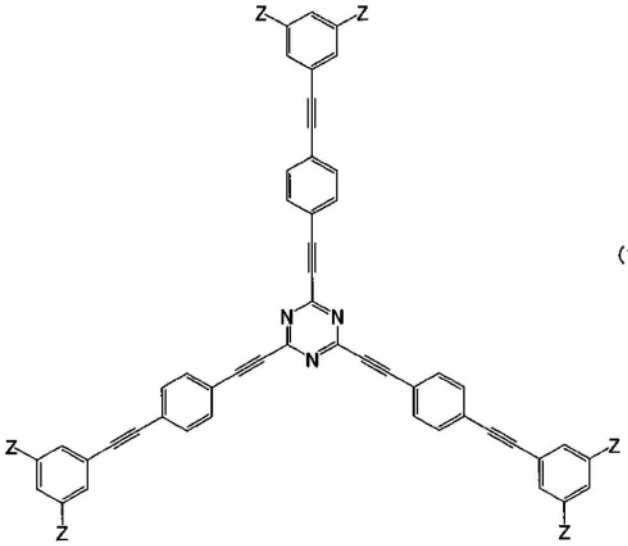
[0145] 作为化合物F的具体例子，可列举出下述式(9)所表示的化合物G及下述式(10)所表示的化合物H。

[0146] [化学式27]

[0147] 

(9)

[0148] [化学式28]

[0149] 

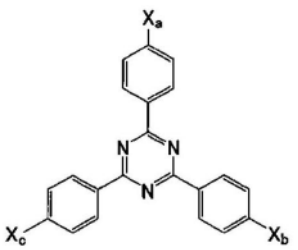
(10)

[0150] 式(9)中,多个Z彼此相同。多个Z分别对应于式(8)的R^1、R^6及R^{11}。多个Z也可以为上述的表1中所示的氢原子或取代基。

[0151] 式(10)中,多个Z彼此相同。多个Z分别对应于式(8)的R^2、R^3、R^7、R^8、R^{12}及R^{13}。多个Z也可以为上述的表1中所示的氢原子或取代基。

[0152] 式(6)所表示的化合物D及式(7)所表示的化合物E的合成方法没有特别限定。化合物D及E例如可以通过以下的方法来合成。首先,准备下述式(11)所表示的化合物I。

[0153] [化学式29]

[0154] 

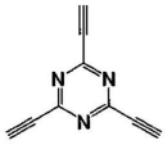
(11)

[0155] 式(11)中,X_a～X_c彼此独立地为相对于偶联反应具有反应性的取代基。这样的取代基的代表例为卤素基团。X_a～X_c也可以为乙炔基。接着,关于化合物I及具有适宜的结构的化

合物J,通过进行偶联反应,能够合成化合物D或E。化合物J的结构根据目标化合物的结构来决定。偶联反应的条件例如可以根据化合物I及J来适当调整。

[0156] 式(9)所表示的化合物G及式(10)所表示的化合物H的合成方法没有特别限定。化合物G及H例如可以通过以下的方法来合成。首先,准备下述式(12)所表示的化合物K。

[0157] [化学式30]

[0158]  (12)

[0159] 接着,关于化合物K及具有适宜的结构的化合物L,通过进行偶联反应,能够合成化合物G或H。化合物L的结构根据目标化合物的结构来决定。化合物L例如包含相对于偶联反应具有反应性的取代基。这样的取代基的代表例为卤素基团。偶联反应的条件例如可以根据化合物K及L的结构而适当调整。

[0160] 式(1)所表示的化合物A相对于具有短波长域的波长的光,具有优异的双光子吸收特性,并且具有低的单光子吸收特性。作为一个例子,在对化合物A照射具有405nm的波长的光时,在化合物A中,产生双光子吸收,另一方面,几乎不产生单光子吸收。

[0161] 化合物A相对于具有405nm的波长的光的双光子吸收截面积可以超过410GM,也可以超过500GM,也可以为1000GM以上,也可以为1500GM以上,还可以为1700GM以上。化合物A的双光子吸收截面积的上限值没有特别限定,例如为5000GM。双光子吸收截面积例如可以通过J.Opt.Soc.Am.B,2003,Vol.20,p.529.中记载的Z扫描法来进行测定。Z扫描法作为用于测定非线性光学常数的方法被广泛使用。在Z扫描法中,在激光束聚光的焦点附近处,使测定试样沿着该束的照射方向移动。此时,记录透过测定试样后的光的光量的变化。在Z扫描法中,根据测定试样的位置,入射光的功率密度发生变化。因此,在测定试样进行非线性吸收的情况下,如果测定试样位于激光束的焦点附近,则透射光的光量衰减。相对于由入射光的强度、测定试样的厚度、测定试样中的化合物A的浓度等预测的理论曲线,通过对透射光量的变化进行拟合可以算出双光子吸收截面积。

[0162] 双光子吸收截面积也可以为基于计算化学的计算值。提出了几种通过计算化学来估算双光子吸收截面积的方法。例如,基于J.Chem.Theory Comput.2018,Vol.14,p.807.中记载的二次非线性响应理论,可以算出双光子吸收截面积的计算值。

[0163] 化合物A相对于具有405nm的波长的光的摩尔吸光系数可以为800L/(mol·cm)以下,也可以为500L/(mol·cm)以下,也可以为210L/(mol·cm)以下,还可以为100L/(mol·cm)以下。化合物A的摩尔吸光系数的下限值没有特别限定,例如为0.01L/(mol·cm)。摩尔吸光系数例如可以通过依据日本产业标准(JIS)K0115:2004的规定的方法来进行测定。在摩尔吸光系数的测定中,使用照射由化合物A几乎不产生双光子吸收的光子密度的光的光源。摩尔吸光系数可以作为单光子吸收的指标来利用。

[0164] 摩尔吸光系数也可以为基于量子化学计算程序的计算值。作为量子化学计算程序,例如可以使用Gaussian16(Gaussian公司制)。

[0165] 在化合物A进行双光子吸收时,化合物A将照射于化合物A的光的约2倍的能量吸收。具备具有405nm的波长的光的约2倍的能量的光的波长例如为200nm。即,在对化合物A照射具有200nm附近的波长的光时,在化合物A中,也可以产生单光子吸收。进而,在化合物A

中，对于具有产生双光子吸收的波长域的附近的波长的光，也可以产生单光子吸收。

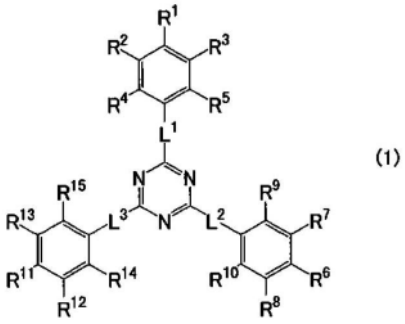
[0166] 化合物A中的荧光的量子收率没有特别限定，例如可以为0％～50％，也可以为30％以下，还可以为20％以下。本说明书中，“量子收率”详细而言是指内部量子收率。化合物A所发出的荧光的光的波长可以为405nm～660nm，根据情况，也可以为350nm～650nm。荧光的量子收率例如可以通过市售的绝对PL量子收率测定装置来进行测定。

[0167] 式(1)所表示的化合物A例如可以作为光吸收材料的成分来使用。光吸收材料例如包含化合物A作为主要成分。所谓“主要成分”是指在光吸收材料中以重量比计最多包含的成分。光吸收材料例如实质上由化合物A形成。“实质上由……形成”是指将变更所言及的材料的本质特征的其他成分排除。其中，光吸收材料除了包含化合物A以外还可以包含杂质。光吸收材料例如作为双光子吸收材料等多光子吸收材料发挥功能。特别是包含化合物A的光吸收材料相对于具有短波长域的波长的光，具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。

[0168] 即，本公开从其另一方面出发，提供一种光吸收材料，

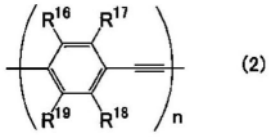
[0169] 其包含下述式(1)所表示的化合物。

[0170] [化学式31]

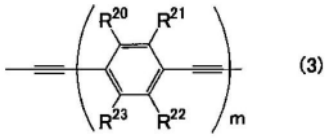
[0171]  (1)

[0172] 式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0173] [化学式32]

[0174]  (2)

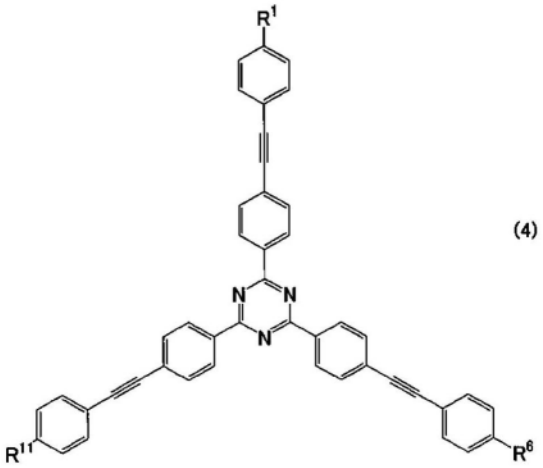
[0175] [化学式33]

[0176]  (3)

[0177] 式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数。式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

[0178] 其中，在上述的化合物以下述式(4)表示的情况下，选自由R^1、R^6及R^{11}构成的组中的至少一个为卤素原子、卤代烷基、不饱和烃基、羟基、羧基、烷氧基羰基、酰基、酰胺基、酰氧基、硫醇基、烷硫基、磺酸基、酰硫基、烷基磺酰基、磺酰胺基、伯氨基、仲氨基或硝基。

[0179] [化学式34]

[0180] 

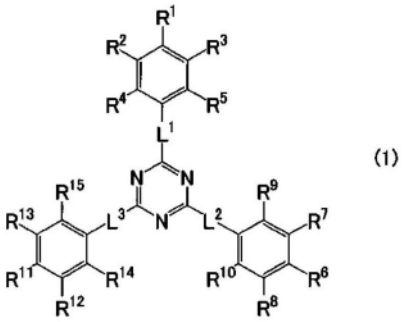
(4)

[0181] 化合物A例如被用于利用具有短波长域的波长的光的器件。作为这样的器件，可列举出记录介质、造型机、荧光显微镜等。作为记录介质，例如可列举出三维光存储器。三维光存储器的具体例子为三维光盘。作为造型机，例如可列举出3D打印机等光造型机。作为荧光显微镜，可列举出双光子荧光显微镜。这些器件中利用的光例如在该焦点附近处具有高的光子密度。器件中利用的光的焦点附近处的功率密度例如为0.1W/cm^2～1.0×10^{20}W/cm^2。该光的焦点附近处的功率密度也可以为1.0W/cm^2以上，也可以为1.0×10^2W/cm^2以上，还可以为1.0×10^5W/cm^2以上。作为器件的光源，例如可以使用钛蓝宝石激光器等飞秒激光器(Femtosecond Laser)、或半导体激光器等具有皮秒～纳秒的脉冲幅度的脉冲激光器。

[0182] 即，本公开从其另一方面出发，提供一种化合物，

[0183] 其被用于利用具有390nm～420nm的波长的光的器件，并且以下述式(1)表示。

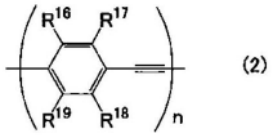
[0184] [化学式35]

[0185] 

(1)

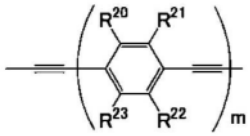
[0186] 式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^3彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0187] [化学式36]

[0188] 

(2)

[0189] [化学式37]

[0190]  (3)

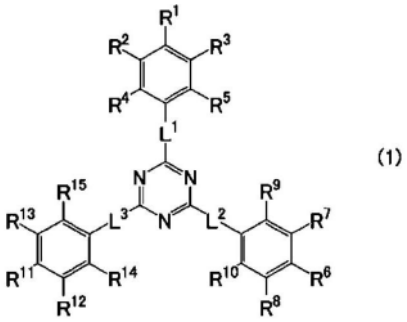
[0191] 式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数。式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

[0192] 记录介质例如具备被称为记录层的薄膜。在记录介质中，在记录层中记录信息。作为一个例子，作为记录层的薄膜包含化合物A。

[0193] 即，本公开进一步从其另一方面出发，提供一种记录介质，

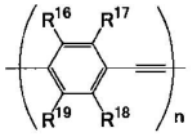
[0194] 其包含下述式(1)所表示的非线性光学材料。

[0195] [化学式38]

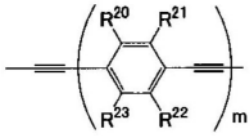
[0196]  (1)

[0197] 式(1)中，R^{1}～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^{1}～L^{3}彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0198] [化学式39]

[0199]  (2)

[0200] [化学式40]

[0201]  (3)

[0202] 式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数。式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

[0203] 记录层除了包含化合物A以外，还可以进一步包含作为粘合剂发挥功能的高分子化合物。记录介质除了具备记录层以外还可以具备电介体层。记录介质例如具备多个记录层和多个电介体层。在记录介质中，多个记录层与多个电介体层也可以交替层叠。

[0204] 接着，对使用了上述的记录介质的信息的记录方法进行说明。图1A是关于使用了上述的记录介质的信息的记录方法的流程图。首先，在步骤S11中，准备发出具有390nm～420nm的波长的光的光源。作为光源，例如可以使用钛蓝宝石激光器等飞秒激光器。作为光源，也可以使用半导体激光器等具有皮秒～纳秒的脉冲幅度的脉冲激光器。接着，在步骤

S12中，将来自光源的光通过透镜等进行聚光，对记录介质中的记录区域进行照射。该光的焦点附近处的功率密度例如为0.1W/cm^2～1.0×10^{20}W/cm^2。该光的焦点附近处的功率密度可以为1.0W/cm^{2}以上，也可以为1.0×10^{2}W/cm^{2}以上，还可以为1.0×10^{5}W/cm^{2}以上。本说明书中，所谓记录区域是指存在于记录层中、通过照射光而能够记录信息的斑点。

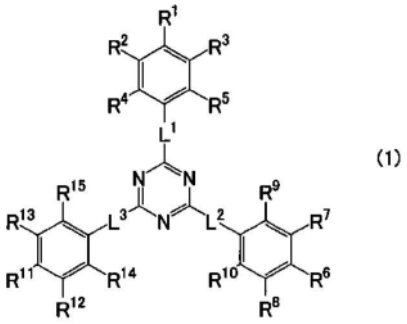
[0205] 在照射上述的光后的记录区域中，产生物理变化或化学变化。例如，吸收了光的化合物A在从过渡态返回至基态时产生热。通过该热，存在于记录区域中的粘合剂发生变质。由此，记录区域的光学特性发生变化。例如，在记录区域中反射的光的强度、记录区域中的光的反射率、记录区域中的光的吸收率、记录区域中的光的折射率等发生变化。在照射光后的记录区域中，有时从记录区域放射的荧光的光的强度、或荧光的光的波长也发生变化。由此，可以在记录区域中记录信息(步骤S13)。

[0206] 即，本公开进一步从其另一方面出发，提供一种信息的记录方法，其包含：

[0207] 准备发出具有390nm～420nm的波长的光的光源；和

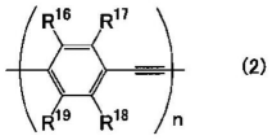
[0208] 将来自该光源的光进行聚光，对包含下述式(1)所表示的化合物的记录介质中的记录区域进行照射。

[0209] [化学式41]

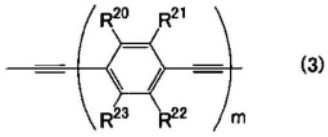
[0210]  (1)

[0211] 式(1)中，R^1～R^{15}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，L^1～L^{3}彼此独立地以下述式(2)或(3)表示。

[0212] [化学式42]

[0213]  (2)

[0214] [化学式43]

[0215]  (3)

[0216] 式(2)中，R^{16}～R^{19}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，n为1～3的整数。式(3)中，R^{20}～R^{23}彼此独立地包含选自由H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及Br构成的组中的至少一个原子，m为1～3的整数。

[0217] 接着，对使用了上述的记录介质的信息的读出方法进行说明。图1B是关于使用了上述的记录介质的信息的读出方法的流程图。首先，在步骤S21中，对记录介质中的记录区域照射光。步骤S21中使用的光可以与为了在记录介质中记录信息而利用的光相同，也可以

不同。接着，在步骤S22中，测定记录区域的光学特性。在步骤S22中，例如作为记录区域的光学特性，测定记录区域中反射的光的强度。在步骤S22中，作为记录区域的光学特性，也可以测定记录区域中的光的反射率、记录区域中的光的吸收率、记录区域中的光的折射率、从记录区域放射的荧光的光的强度、荧光的光的波长等。

[0218] 接着，在步骤S23中，基于记录区域的光学特性，判定在记录区域中是否记录有信息。例如，在记录区域中反射的光的强度为特定的值以下的情况下，判定为在记录区域中记录有信息。另一方面，在记录区域中反射的光的强度超过特定的值的情况下，判定为在记录区域中未记录有信息。在判定为在记录区域中未记录有信息的情况下，返回至步骤S21，对其他的记录区域进行同样的操作。在判定为在记录区域中记录有信息的情况下，在步骤S24中，进行信息的读出。

[0219] 使用了上述的记录介质的信息的记录方法及读出方法例如可以通过公知的记录装置来进行。记录装置例如具备对记录介质中的记录区域照射光的光源、测定记录区域的光学特性的测定器、和控制光源及测定器的控制器。

[0220] 造型机例如通过对光固化性树脂组合物照射光而使该树脂组合物固化来进行造型。作为一个例子，光造型用的光固化性树脂组合物包含化合物A。光固化性树脂组合物例如除了包含化合物A以外，还包含具有聚合性的化合物和聚合引发剂。光固化性树脂组合物也可以进一步包含粘合剂树脂等添加剂。光固化性树脂组合物也可以包含环氧树脂。

[0221] 如果利用荧光显微镜，例如可以对包含荧光色素材料的生物试样照射光，对从该色素材料放射的荧光进行观察。作为一个例子，应该添加至生物试样中的荧光色素材料包含化合物A。

[0222] 实施例

[0223] 以下，通过实施例对本公开进一步进行详细说明。需要说明的是，以下的实施例为一个例子，本公开并不限定于以下的实施例。本公开中，将实施例中使用的化合物标记为“化合物(X)-Y”。“X”是指化合物的结构式。“Y”是指式(X)中的Z的种类。例如，化合物(6)-7是指以式(6)表示、并且Z为表1中所示的取代基7(-COOH)的化合物。

[0224] [化合物(6)-7的合成]

[0225] 首先，使2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪与4-乙炔基苯甲酸甲酯溶解于三乙胺中。在所得到的溶液中进一步加入催化量的三苯基膦、双(三苯基膦)二氯化钯(II)及碘化铜(I)。接着，将该溶液在室温下搅拌16小时。在所得到的反应溶液中加入盐酸而进行了中和处理。接着，对于反应溶液，使用乙酸乙酯进行了萃取处理。在所得到的萃取液中加入硫酸镁，将萃取液进行了脱水。接着，从萃取液中滤出硫酸镁。所得到的滤液使用旋转蒸发仪进行了浓缩。将所得到的浓缩液通过硅胶柱色谱法进行纯化，得到化合物(6)-7的前体。

[0226] 接着，使化合物(6)-7的前体溶解于四氢呋喃与甲醇的混合液(v/v＝1:1)中。在所得到的溶液中添加氢氧化钠水溶液，一边搅拌一边加热回流一夜。溶液中的反应结束之后，在溶液中添加稀盐酸。由此，溶液发生酸性化，固体析出。通过将该固体用纯水进行洗涤，得到白色固体的化合物(6)-7。化合物(6)-7通过^{1}H-NMR来鉴定。图2是表示化合物(6)-7的^{1}H-NMR光谱的图表。化合物(6)-7的^{1}H-NMR光谱如下。

[0227] ^{1}H-NMR(600MHz,DMSO-D6)δ8.77(d,J＝6.9Hz,6H),7.99(d,J＝8.3Hz,6H),7.85(d,J＝7.6Hz,6H),7.73(d,J＝8.3Hz,6H).

[0228] [化合物(6)-9的合成]

[0229] 首先,通过在丁醇溶剂中添加上述的化合物(6)-7来制作悬浮液。接着,在悬浮液中加入氯化亚硫酰,一边搅拌一边加热回流一夜。从所得到的反应溶液中滤出白色固体,用甲醇进行了洗涤。对于所得到的固体,使用氯仿进行了萃取处理。在所得到的萃取液中加入硫酸镁,将萃取液进行了脱水。接着,从萃取液中滤出硫酸镁。所得到的滤液使用旋转蒸发仪进行了浓缩。将所得到的浓缩液通过硅胶柱色谱法进行纯化,得到白色固体的化合物(6)-9。化合物(6)-9通过^{1}H-NMR来鉴定。图3是表示化合物(6)-9的^{1}H-NMR光谱的图表。化合物(6)-9的^{1}H-NMR光谱如下。

[0230] ^{1}H-NMR(600MHz,CHLOROFORM-D)δ8.80(d,J=9.0Hz,6H),8.07(d,J=8.3Hz,6H),7.76(d,J=8.3Hz,6H),7.66(d,J=8.3Hz,6H),4.35(t,J=6.9Hz,6H),1.76-1.80(m,6H),1.47-1.52(m,6H),1.00(t,J=7.6Hz,9H).

[0231] [化合物(6)-10的合成]

[0232] 首先,通过在辛醇溶剂中添加上述的化合物(6)-7来制作悬浮液。接着,在悬浮液中加入氯化亚硫酰,一边搅拌一边加热回流一夜。从所得到的反应溶液中滤出白色固体,用甲醇进行了洗涤。对于所得到的固体,使用氯仿进行了萃取处理。在所得到的萃取液中加入硫酸镁,将萃取液进行了脱水。接着,从萃取液中滤出硫酸镁。所得到的滤液使用旋转蒸发仪进行了浓缩。将所得到的浓缩液通过硅胶柱色谱法进行纯化,得到白色固体的化合物(6)-10。化合物(6)-10通过^{1}H-NMR进行了鉴定。图4是表示化合物(6)-10的^{1}H-NMR光谱的图表。化合物(6)-10的^{1}H-NMR光谱如下。

[0233] ^{1}H-NMR(600MHz,CHLOROFORM-D)δ8.74(d,J=8.3Hz,6H),8.05(d,J=9.0Hz,6H),7.72(d,J=8.3Hz,6H),7.64(d,J=8.3Hz,6H),4.33(t,J=6.5Hz,6H),1.76-1.81(m,6H),1.43-1.48(m,6H),1.27-1.40(m,24H),0.90(t,J=6.9Hz,9H).

[0234] [化合物(7)-7的合成]

[0235] 首先,使2,4,6-三(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪和1,3-二甲基-5-乙炔基间苯二甲酸酯溶解于三乙胺中。在所得到的溶液中进一步加入催化量的三苯基膦、双(三苯基膦)二氯化钯(II)及碘化铜(I)。接着,将该溶液在室温下搅拌16小时。在所得到的反应溶液中加入盐酸而进行了中和处理。接着,对于反应溶液,使用乙酸乙酯进行了萃取处理。在所得到的萃取液中加入硫酸镁,将萃取液进行了脱水。接着,从萃取液中滤出硫酸镁。所得到的滤液使用旋转蒸发仪进行了浓缩。将所得到的浓缩液通过硅胶柱色谱法进行纯化,得到化合物(7)-7的前体。

[0236] 接着,使化合物(7)-7的前体溶解于四氢呋喃与甲醇的混合液(v/v=1:1)中。在所得到的溶液中添加氢氧化钠水溶液,一边搅拌一边加热回流一夜。溶液中的反应结束之后,在溶液中添加稀盐酸。由此,溶液发生酸性化,固体析出。通过将该固体用纯水进行洗涤,得到白色固体的化合物(7)-7。化合物(7)-7通过^{1}H-NMR进行了鉴定。图5是表示化合物(7)-7的^{1}H-NMR光谱的图表。化合物(7)-7的^{1}H-NMR光谱如下。

[0237] ^{1}H-NMR(600MHz,DMSO-D6)δ8.68(d,J=8.3Hz,6H),8.41(s,3H),8.22(s,6H),7.81(d,J=8.3Hz,6H).

[0238] <双光子吸收截面积的测定>

[0239] 对于所合成的化合物,进行了相对于具有405nm的波长的光的双光子吸收截面积

的测定。双光子吸收截面积的测定使用J.Opt.Soc.Am.B,2003,Vol.20,p.529.中记载的Z扫描法来进行。作为用于测定双光子吸收截面积的光源,使用了钛蓝宝石脉冲激光器。详细而言,对试样照射钛蓝宝石脉冲激光器的第二高频。激光器的脉冲幅度为80fs。激光器的重复频率为1kHz。激光器的平均功率在0.01mW～0.08mW的范围内发生变化。来自激光器的光为具有405nm的波长的光。详细而言,来自激光器的光具有402nm～404nm的中心波长。来自激光器的光的半值全宽为4nm。

[0240] 〈双光子吸收截面积的预测〉

[0241] 对于所合成的化合物,进行了相对于具有405nm的波长的光的双光子吸收截面积的预测。详细而言,通过基于J.Chem.Theory Comput.2018,Vol.14,p.807.中记载的二次非线性响应理论的密度泛函数法(DFT)计算,算出双光子吸收截面积。在DFT计算中,作为软件,使用了Turbomole version7.3.1(COSMO logic公司制)。作为基函数,使用了def2-TZVP。作为泛函数,使用了B3LYP。

[0242] 对于所合成的化合物的双光子吸收截面积的计算值及实测值,进行了线性回归。在线性回归中,作为决定系数的R^2值为0.9。由此,关于双光子吸收截面积的计算值及实测值,可以确认高的相关性。接着,使用通过该线性回归而得到的回归式,对于Z的种类与所合成的化合物不同的其他化合物,算出双光子吸收截面积的计算值。

[0243] 〈荧光的量子收率的测定〉

[0244] 对于所合成的化合物,测定荧光的内部量子收率。测定试样通过使化合物溶解于二甲基亚砜(DMSO)溶剂中来制备。测定中,使用了绝对PL量子收率测定装置(Hamamatsu Photonics K.K.制的C9920-02)。激发波长设定为325nm。测定波长调节为350nm～650nm的范围。作为参照,使用了DMSO溶剂。

[0245] 〈摩尔吸光系数的测定〉

[0246] 对于所合成的化合物,通过依据JIS K0115:2004的规定的方法测定了摩尔吸光系数。详细而言,首先,对于测定试样,测定吸收光谱。由所得到的光谱读取405nm的波长下的吸光度。基于测定试样中的化合物的浓度、及用于测定的池的光路长,算出摩尔吸光系数。

[0247] 〈摩尔吸光系数的预测〉

[0248] 对于所合成的化合物,进行了摩尔吸光系数的预测。对于摩尔吸光系数的预测,利用了DFT计算。详细而言,首先,使用作为量子化学计算程序的Gaussian16(Gaussian公司制),对化合物进行了激发态计算。在激发态计算中,作为基函数,使用了6-31++G(d,p)。作为泛函数,使用了CAM-B3LYP。通过激发态计算,算出用于激发化合物的能量、及向激发态的过渡概率。进而,由这些算出结果,算出吸收波长和各吸收波长下的振子强度f(Oscillator strength)。振子强度与摩尔吸光系数相关。接着,将吸收光谱假定为高斯分布,规定半幅值(half width)。详细而言,将半幅值规定为0.4eV,基于吸收波长及振子强度,描绘出吸收光谱。由所得到的吸收光谱读取405nm的波长下的吸光度。将该吸光度视为摩尔吸光系数的计算值。

[0249] 将通过上述的方法而得到的双光子吸收截面积的实测值及计算值、荧光的量子收率、以及摩尔吸光系数的实测值及计算值示于表2～4中。在表2～4中,“No Data”是指未取得数据。

[0250] [表2]

[0251]

	化合物	双光子吸收截面积(GM)		摩尔吸光系数(L/(mol·cm))		荧光量子收率(%)
		实测值	计算值	实测值	计算值	
实施例1	(6)-1	No Data	430	No Data	30	No Data
实施例2	(6)-2	No Data	1400	No Data	30	No Data
实施例3	(6)-3	No Data	1620	No Data	50	No Data
实施例4	(6)-4	No Data	1690	No Data	60	No Data
实施例5	(6)-5	No Data	720	No Data	30	No Data
实施例6	(6)-6	No Data	1520	No Data	70	No Data
参考例1	(6)-7	1780	1490	70	80	10
实施例7	(6)-8	No Data	1250	No Data	80	No Data
实施例8	(6)-9	1970	1740	210	90	10
实施例9	(6)-10	2080	1800	50	90	10
实施例10	(6)-11	No Data	1620	No Data	100	No Data
实施例11	(6)-12	No Data	1640	No Data	70	No Data
实施例12	(6)-13	No Data	1440	No Data	70	No Data
参考例2	(6)-14	No Data	1070	No Data	90	No Data
实施例13	(6)-15	No Data	1730	No Data	45	No Data
实施例14	(6)-16	No Data	1700	No Data	115	No Data
实施例15	(6)-17	No Data	1640	No Data	45	No Data
实施例16	(6)-18	No Data	1810	No Data	60	No Data

[0252] [表3]

[0253]

	化合物	双光子吸收截面积 (GM)		摩尔吸光系数 (L/(mol·cm))		荧光量子收率 (%)
		实测值	计算值	实测值	计算值	
实施例 17	(6)-19	No Data	1700	No Data	45	No Data
实施例 18	(6)-20	No Data	1740	No Data	50	No Data
实施例 19	(6)-21	No Data	1500	No Data	190	No Data
实施例 20	(6)-22	No Data	1410	No Data	445	No Data
实施例 21	(6)-23	No Data	1300	No Data	140	No Data
实施例 22	(6)-24	No Data	660	No Data	10	No Data
实施例 23	(7)-7	1360	No Data	40	25	10
实施例 24	(9)-1	No Data	1980	No Data	65	No Data
实施例 25	(9)-2	No Data	1870	No Data	60	No Data
实施例 26	(9)-3	No Data	2260	No Data	100	No Data
实施例 27	(9)-4	No Data	2360	No Data	105	No Data
实施例 28	(9)-5	No Data	2530	No Data	60	No Data
实施例 29	(9)-6	No Data	1910	No Data	125	No Data
实施例 30	(9)-7	No Data	2700	No Data	125	No Data
实施例 31	(9)-8	No Data	2870	No Data	130	No Data
实施例 32	(9)-9	No Data	3050	No Data	135	No Data
实施例 33	(9)-10	No Data	3140	No Data	140	No Data

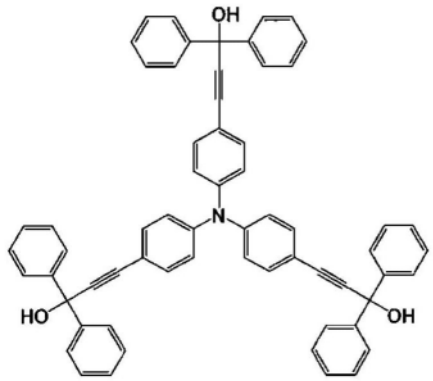
[0254] [表4]

[0255]

	化合物	双光子吸收截面积 (GM)		摩尔吸光系数 (L/(mol·cm))		荧光量子收率(%)
		实测值	计算值	实测值	计算值	
实施例34	(9)-11	No Data	2650	No Data	150	No Data
实施例35	(9)-12	No Data	2730	No Data	105	No Data
实施例36	(9)-13	No Data	2800	No Data	110	No Data
实施例37	(9)-14	No Data	2370	No Data	165	No Data
实施例38	(9)-15	No Data	2680	No Data	105	No Data
实施例39	(9)-16	No Data	2350	No Data	185	No Data
实施例40	(9)-17	No Data	2820	No Data	80	No Data
实施例41	(9)-18	No Data	2950	No Data	105	No Data
实施例42	(9)-19	No Data	2950	No Data	75	No Data
实施例43	(9)-20	No Data	3000	No Data	80	No Data
实施例44	(9)-21	No Data	1650	No Data	340	No Data
实施例45	(9)-22	No Data	1690	No Data	780	No Data
实施例46	(9)-23	No Data	2130	No Data	185	No Data
实施例47	(9)-24	No Data	2280	No Data	110	No Data

[0256] 接着,作为与式(1)所表示的化合物A不同的化合物,准备了下述的表5中所示的化合物。需要说明的是,比较例3的化合物1f以下述式(13)表示。

[0257] [化学式44]

[0258] 

(13)

[0259] 接着，对于表5中所示的化合物，通过上述的方法，测定了双光子吸收截面积、摩尔吸光系数及荧光的量子收率。对于比较例1的2,4,6-三(4-羧基苯基)-s-三嗪，还进行了双光子吸收截面积的预测。将结果示于表5中。表5中，“No Data”是指未取得数据。

[0260] [表5]

[0261]

	化合物	双光子吸收截面积(GM)		摩尔吸光系数(L/(mol·cm))		荧光量子收率(%)
		实测值	计算值	实测值	计算值	
比较例1	2,4,6-三（4-羧基苯基）-s-三嗪(H_3TATB)	30	20	0	No Data	0
比较例2	六（苯基乙炔基）苯 (HPEB)	23000	No Data	4010	No Data	10以上30以下
比较例3	1f	380	No Data	70	No Data	30
比较例4	4-氟-4'-（苯基乙炔基）-二苯甲酮	120	No Data	0	No Data	No Data
比较例5	1,1,3-三苯基-2-丙炔-1-醇	0	No Data	100	No Data	No Data
比较例6	1,4-二苯基丁二炔	410	No Data	0	No Data	No Data
比较例7	苯并[h]喹啉	10	No Data	0	No Data	No Data
比较例8	2-异丙烯基萘	10	No Data	0	No Data	No Data

[0262] 如由表2～4获知的那样，就相当于式(1)所表示的化合物A的实施例1～47的化合物而言，相对于具有405nm的波长的光的双光子吸收截面积都超过410GM。进而，就实施例1～47的化合物而言，相对于具有405nm的波长的光的摩尔吸光系数为800L/(mol·cm)以下。由该结果获知，实施例1～47的化合物相对于具有短波长域的波长的光，具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。

[0263] 就6取代苯即比较例2的六(苯基乙炔基)苯而言，相对于具有405nm的波长的光的双光子吸收截面积为大的值，另一方面，摩尔吸光系数也为4010L/(mol·cm)，为相当大的值。就6取代苯而言，与3取代苯相比，通过π电子共轭系扩大，存在单光子吸收峰向长波长域位移的倾向。因此，就比较例2的化合物而言，推定405nm下的摩尔吸光系数增加。式(1)所表

示的化合物A具有3取代的三嗪环，并且具有扩大的π电子共轭系。起因于这样的结构，推定化合物A具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性。

[0264] 进而，就化合物(6)-7、(6)-9、(6)-10及(7)-7而言，荧光的量子收率都为10％。由此获知，式(1)所表示的化合物A在吸收激发光的情况下，存在放射荧光的光的倾向。

[0265] 产业上的可利用性

[0266] 本公开的化合物或非线性光学材料例如可以利用于三维光存储器的记录层、光造型用的光固化性树脂组合物等用途。本公开的化合物或非线性光学材料存在相对于具有短波长域的波长的光具有显示出高的非线形性的双光子吸收特性的倾向。因此，本公开的化合物或非线性光学材料在三维光存储器、造型机等用途中，可实现极高的空间分辨率。进而，本公开的化合物或非线性光学材料还存在放射荧光的光的倾向。因此，如果将该化合物或非线性光学材料利用于三维光存储器的记录层，则有可能能够采用基于来自化合物或非线性光学材料的荧光的变化来读取记录层的ON/OFF的状态的方式。本公开的化合物或非线性光学材料还有可能能够利用于双光子荧光显微镜等中使用的荧光色素材料。

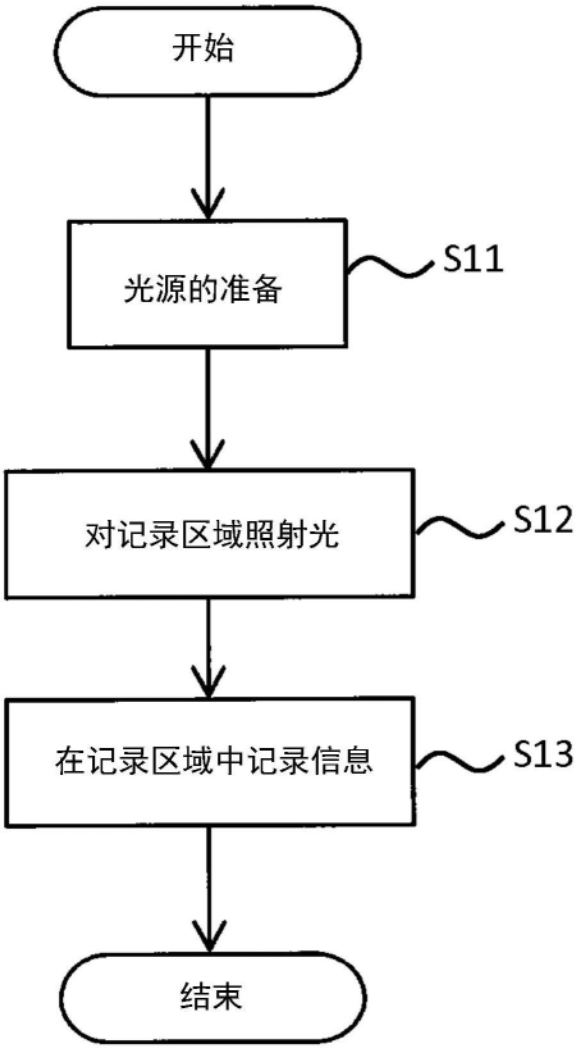


图1A

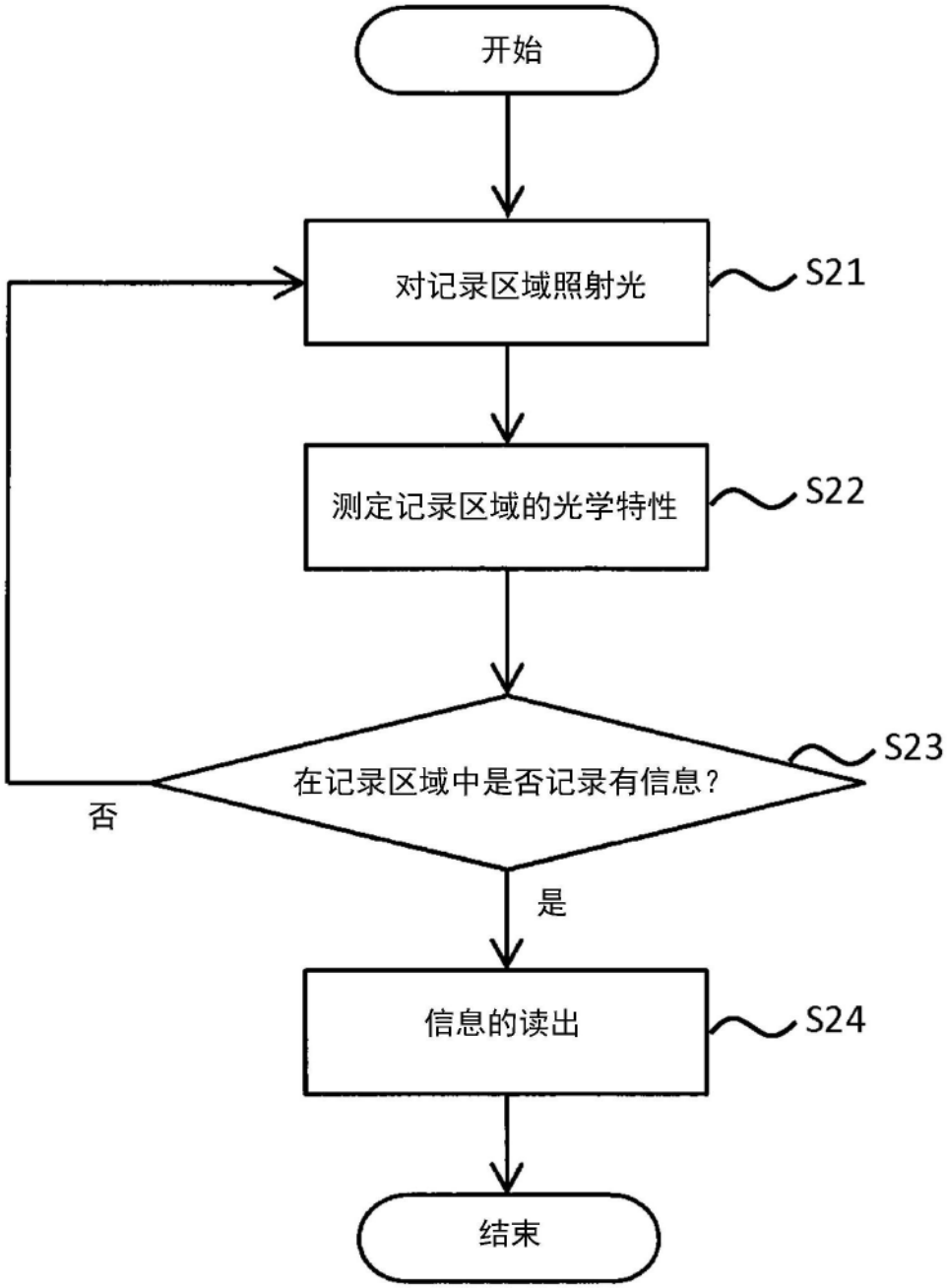

开始
对记录区域照射光
S21
测定记录区域的光学特性
S22
在记录区域中是否记录有信息？
S23
否
是
信息的读出
S24
结束

图1B

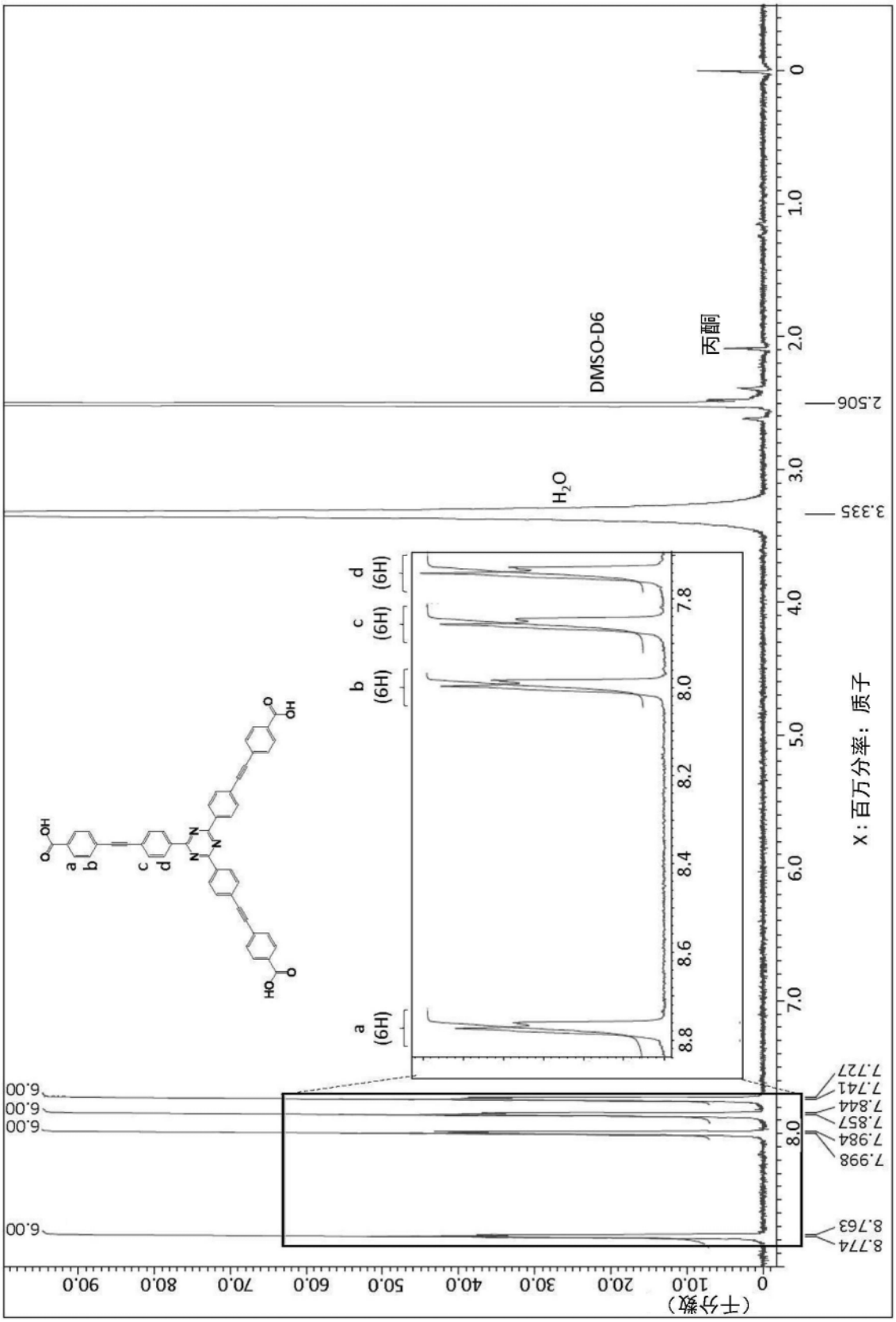

DMSO-D6
丙酮
H_2O
2.506
3.335
X：百万分率：质子
(千分数)
8.774
8.763
7.998
7.984
7.857
7.844
7.741
7.727
6.00
a (6H)
b (6H)
c (6H)
d (6H)
a
b
c
d

图2

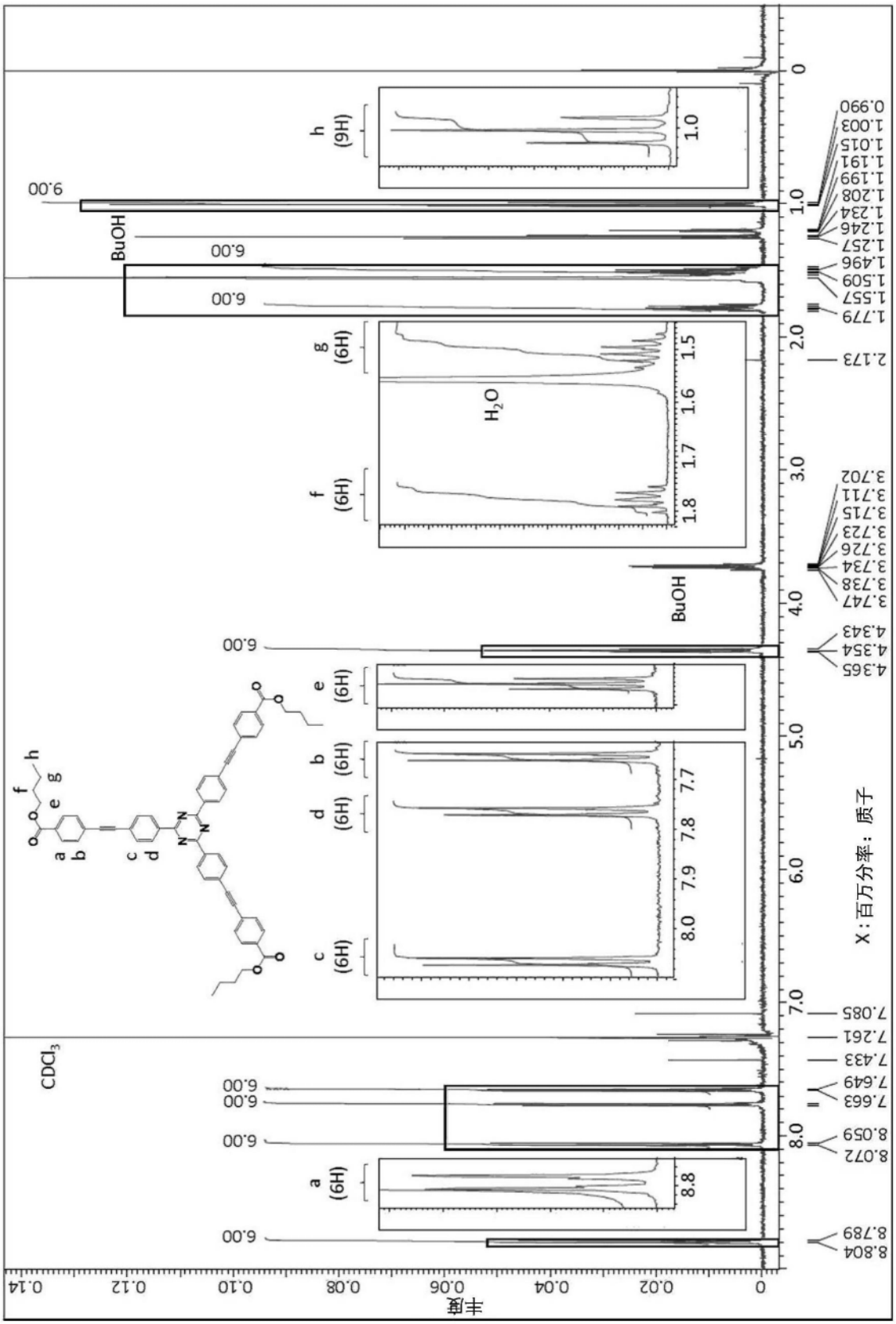

X：百万分率：质子
丰度
CDCl3
BuOH
H2O
a (6H)
b (6H)
c (6H)
d (6H)
e (6H)
f (6H)
g (6H)
h (9H)
6.00
9.00
8.804
8.789
8.072
8.059
7.663
7.649
7.433
7.261
7.085
4.365
4.354
4.343
3.747
3.738
3.734
3.726
3.723
3.715
3.711
3.702
2.173
1.779
1.557
1.509
1.496
1.257
1.246
1.234
1.208
1.199
1.191
1.015
1.003
0.990

图3

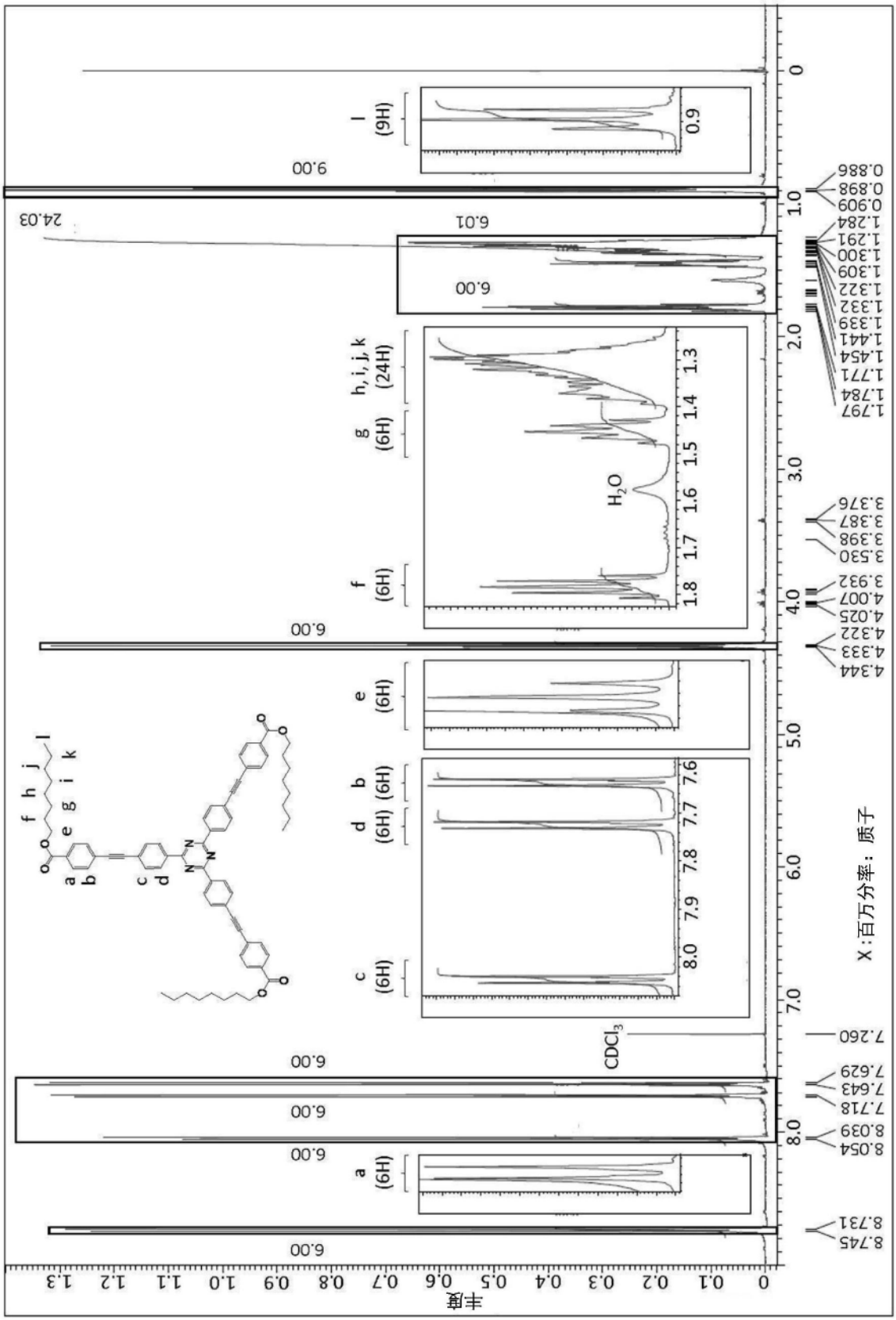

X:百万分率：质子
丰度
CDCl3
H2O
a (6H)
b (6H)
c (6H)
d (6H)
e (6H)
f (6H)
g (6H)
h, i, j, k (24H)
l (9H)
6.00
6.01
9.00
24.03
0.9
8.745
8.731
8.054
8.039
7.718
7.643
7.629
7.260
4.344
4.333
4.322
4.025
4.007
3.932
3.530
3.398
3.387
3.376
1.797
1.784
1.771
1.454
1.441
1.339
1.332
1.322
1.309
1.300
1.291
1.284
0.909
0.898
0.886

图4

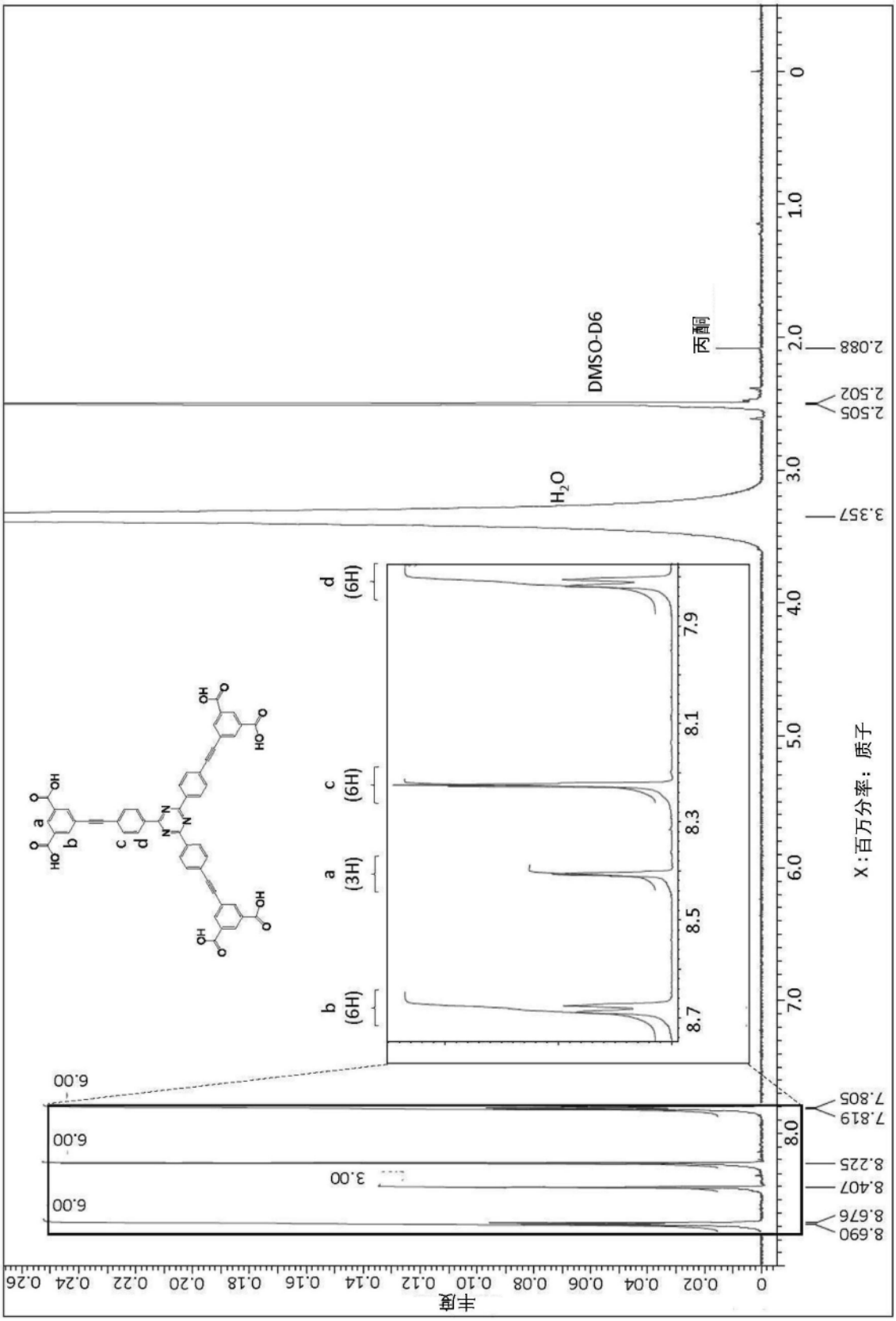

DMSO-D6
丙酮
H_2O
2.088
2.505
2.502
3.357
7.805
7.819
8.225
8.407
8.676
8.690
6.00
6.00
6.00
3.00
d (6H)
c (6H)
a (3H)
b (6H)
X：百万分率：质子
丰度

图5